

La spectrométrie dans le proche infrarouge



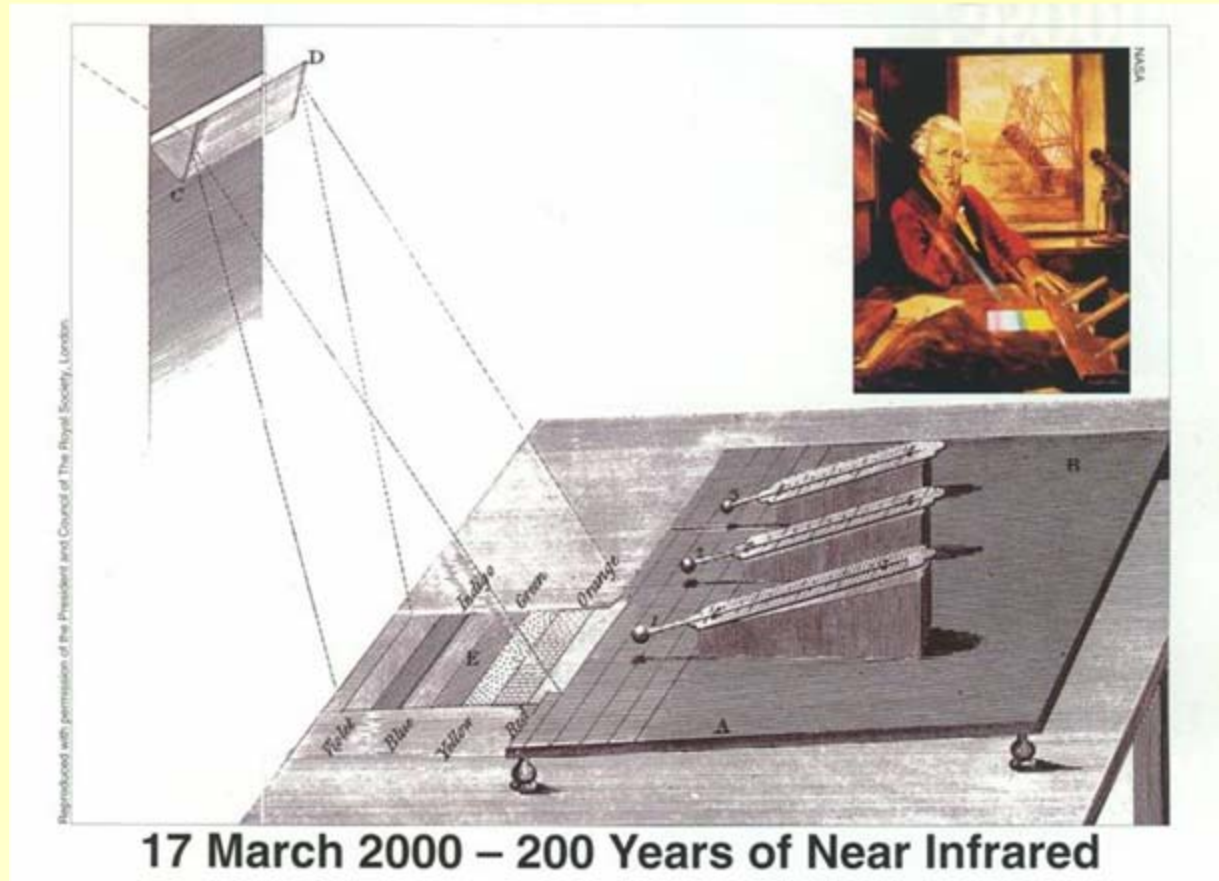
Présentation générale

Théorie, principes et applications

F. Davrieux L. Thuriès D. Bastianelli

Le grand père du NIR ...

L'expérience des thermomètres William Herschel en 1800



Au-delà de la couleur rouge visible...il existe un rayonnement

Le papa des applications analytiques du PIR...

Karl Norris le grand inventeur ...

En 1963 il cherche à mesurer les pertes de poids dans la farine durant le stockage.

Des travaux ont déjà été faits sur l'absorption d'eau dans le PIR

En cherchant à mettre la méthode au point, il se heurte aux interférences des protéines et MG sur les bandes de l'eau.

Les techniques de traitement mathématique lui permettent alors de combiner les informations de plusieurs λ et de prédire les divers constituants



La spectrométrie NIR : Une découverte récente très utile en agriculture et agroalimentaire pour le contrôle qualité des matières premières et des produits transformés

40 ans plus tard, la spectrométrie proche infrarouge (SPIR) ou Near infrared (NIR) est utilisée comme référence pour les transactions commerciales (céréales) et en analyse de routine (céréales, café...), en mesure en ligne (beurre, fruits), embarquée sur moissonneuse-batteuse (cartographie protéines) .

Dans l'avenir, la SPIR ouvre la porte à du screening (OGM), à l'authentification d'échantillons (origines, variétés...) et à la vision de l'invisible (vision NIR)



Pourquoi ?



Et comment ?

Pourquoi ... ?

- ✓ permet d'accéder à la composition des produits : dosages quantitatifs
- ✓ permet d'identifier un produit en fonction de son empreinte spectrale : dosages qualitatifs
- ✓ pas de préparation d'échantillon, multiprésentation (liquide, solide, poudres...)
- ✓ ne nécessite pas l'utilisation de solvant ou de gaz
- ✓ non destructive (l'échantillon est inchangé)
- ✓ rapide (de quelques secondes à 2 minutes)
- ✓ utilisable en ligne
- ✓ coût d'analyses réduit (consommables, temps...)
- ✓ applicable en analyse de routine sans compétence spécifique

Comment...? : Théorie de l'interaction

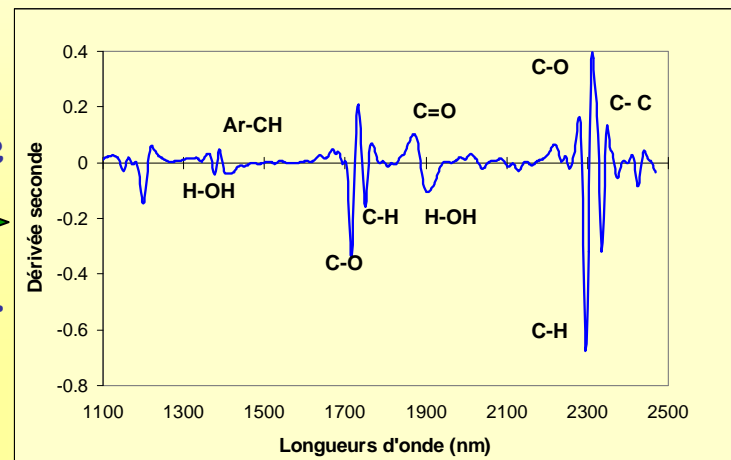
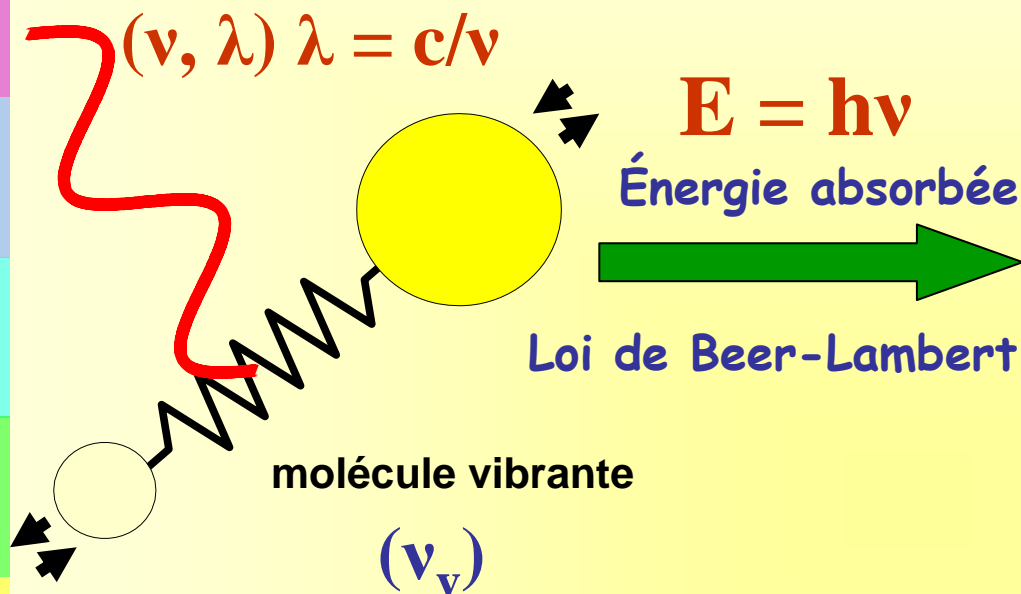
Une molécule a des états énergétiques quantifiés (mécanique quantique)

L'énergie d'une molécule provient des électrons et des déplacements des noyaux

La SPIR est la mesure de l'absorption (longueur d'onde et intensité) de la lumière proche infrarouge par un échantillon.

Le principe de la technique repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules et leurs interactions avec la lumière.

Comment...? : Théorie de l'interaction



Empreinte spectrale

Il y a absorption de l'énergie lumineuse quand la fréquence de la radiation qui vient frapper la liaison est égale à la fréquence de vibration de cette liaison.

On peut donc relier une longueur d'onde à une liaison donnée ex 1900 nm et H-OH de la molécule d'eau.

- La SPIR s'intéresse aux molécules organiques, constituées d'atomes de Carbone, d'Oxygène, d'Hydrogène, d'Azote, ..., reliés entre eux par des liaisons chimiques covalentes.

La quantité d'énergie lumineuse (photons) absorbée suit la loi de Beer-Lambert : absorbance est proportionnelle à la concentration du constituant.

- Elle ne dose pas directement un constituant (eau, protéines, matières grasses, glucides, fibres...), mais le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant (O-H pour l'eau, N-H pour les protéines, C-H pour les matières grasses, ...).
- Dans la pratique, ces constituants se retrouvent ensemble et le spectre d'un échantillon est la somme de toutes les absorptions élémentaires.

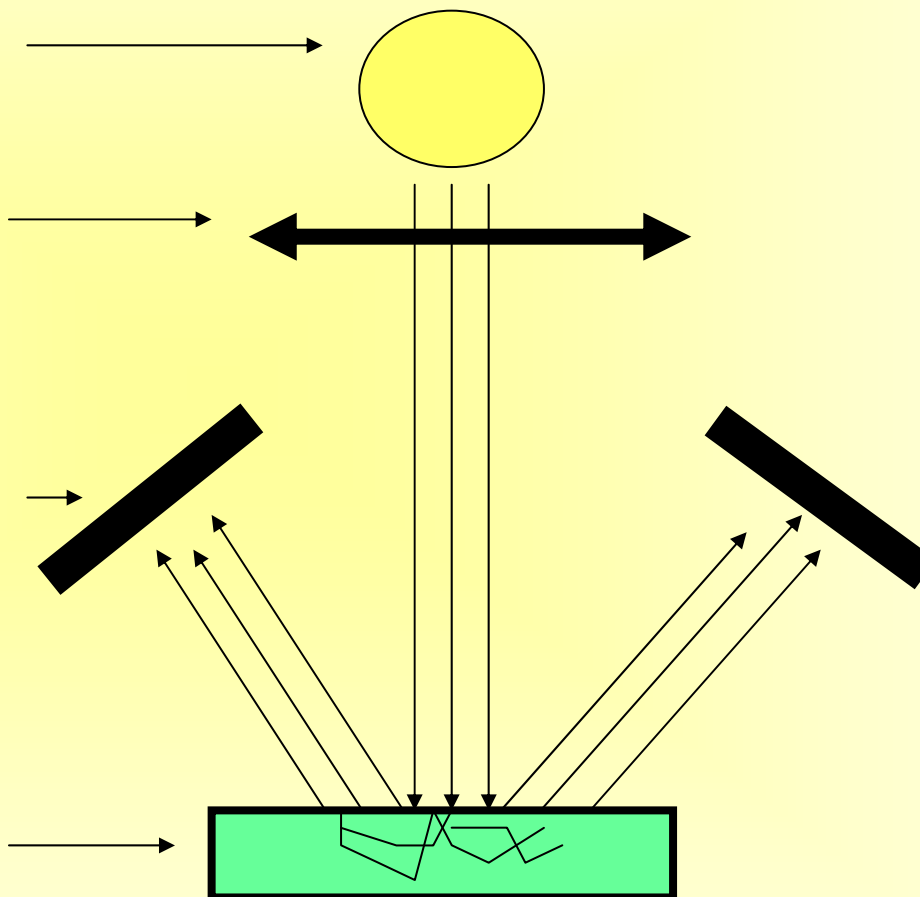
Principe de la spectroscopie proche infrarouge

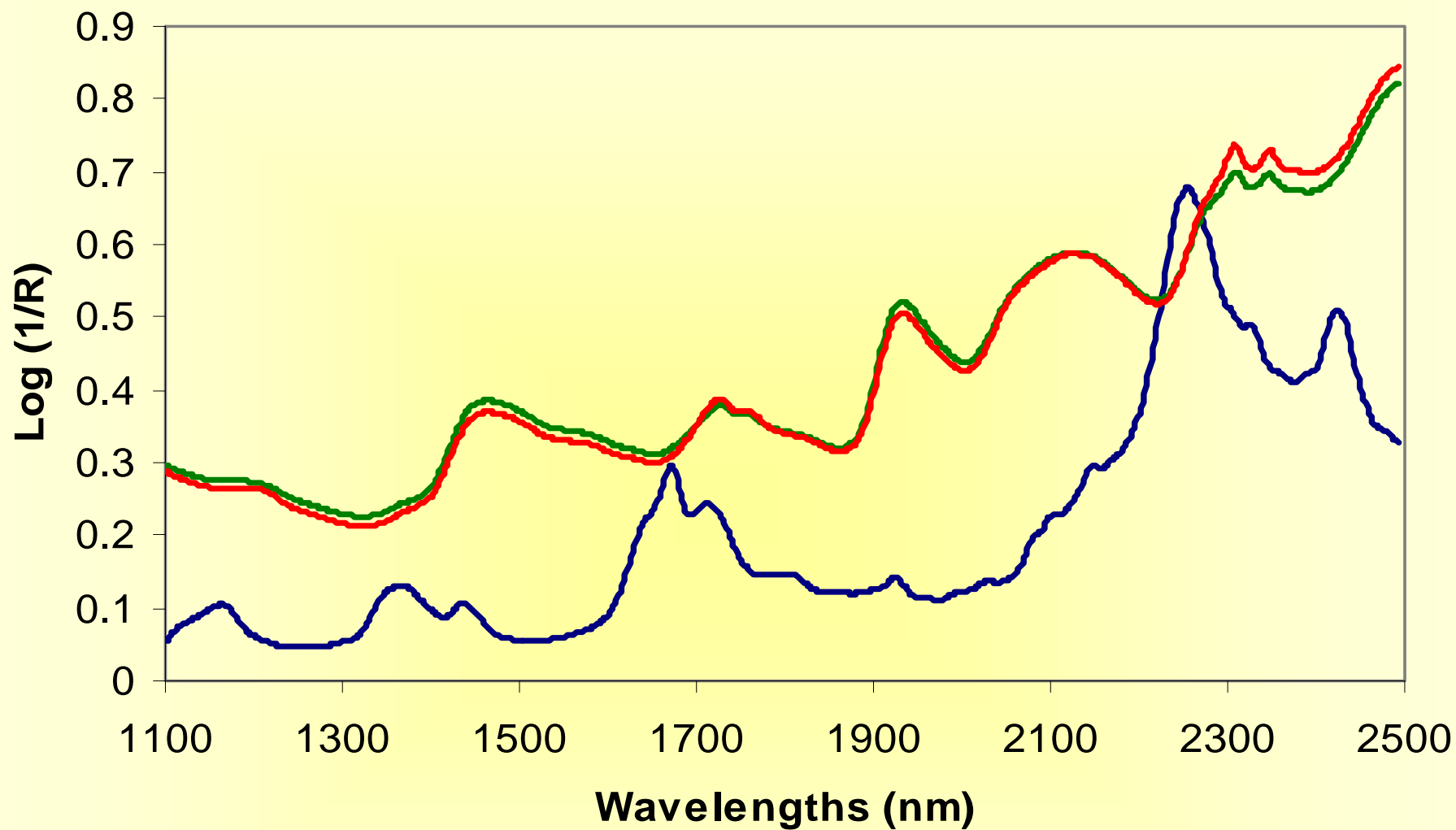
**Source
lumineuse**

**Dispositif de
sélection
des longueurs
d'onde**

**Capteurs
photosensibles**

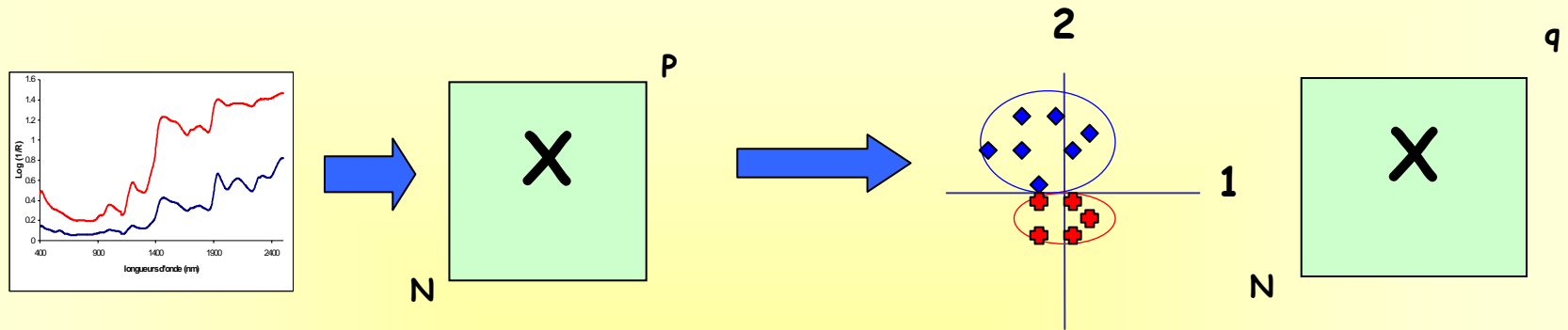
Echantillon





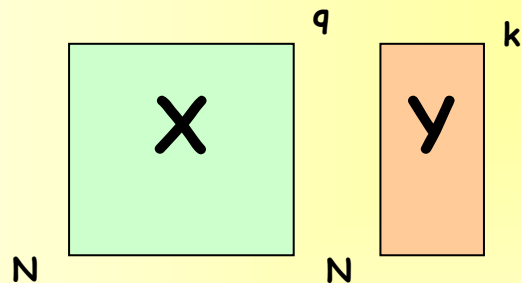
— Caffeine — ARABICA — ROBUSTA

DEVELOPPER UNE CALIBRATION SPIR: 4 étapes

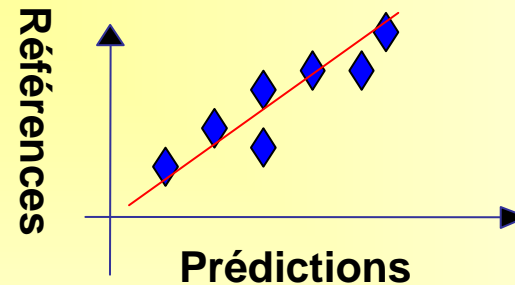


**Acquisition des spectres/
Matrice des données spectrales.**

**Contrôle population spectrale
ACP / graphes/ distances**

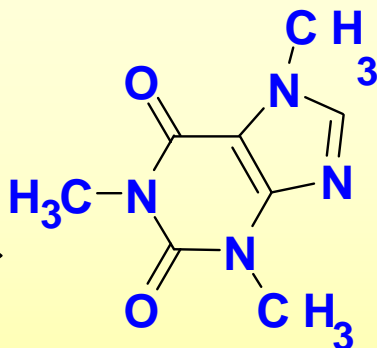
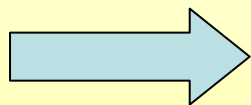


**Développement de calibration
régressions**



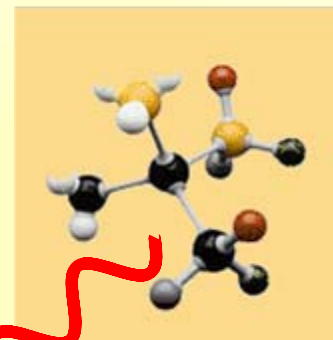
**Validation du modèle/
maintenance de la base**

Produit à analyser



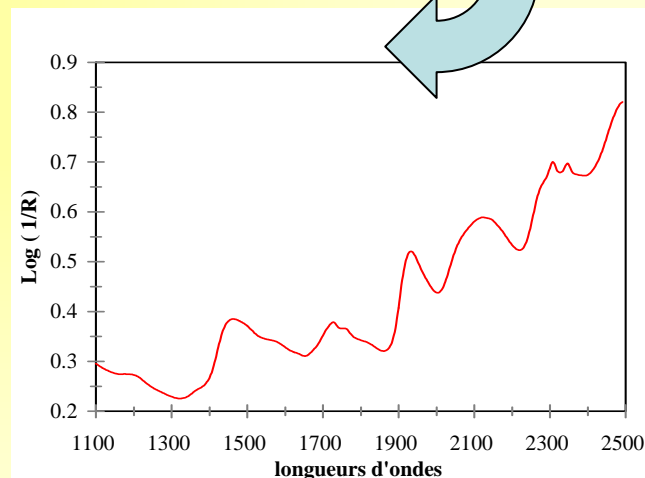
Constituants Chimiques
Ex : Caféine

Liaisons chimiques



Lumière infrarouge

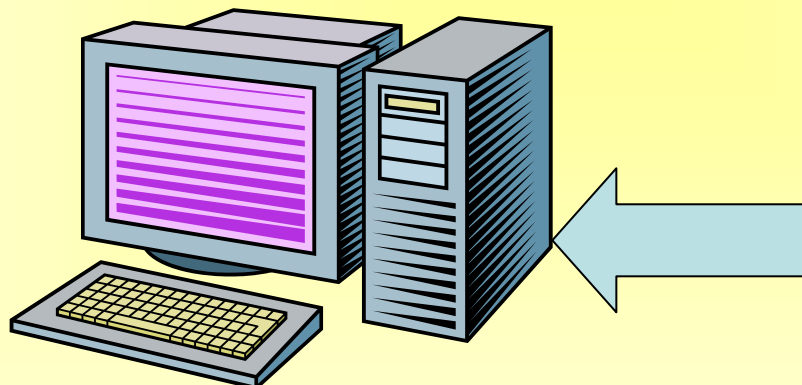
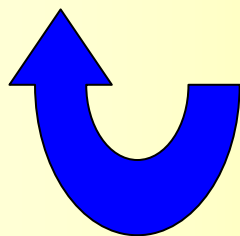
Energie absorbée



Empreinte Spectrale

Analyse Qualitative

Analyse Quantitative



Comparaison aux bases de
données spectrales
interprétations / prédictions

Facteurs et sources de variations spectrales :

- la composition chimique,**
- l 'espèce ou la variété,**
- l 'origine géographique,**
- les traitements technologiques (traitements post-récolte),**
- le mode de stockage,**

- l 'échantillonnage,**
- l 'homogénéité de l 'échantillon,**
- la température de prélèvement, de stockage et d'analyse,**
- le broyage pouvant influencer la teneur en eau, la taille, la distribution et la forme des particules,**
- l 'intensité de tassement qui influence le chemin optique du faisceau lumineux incident.**

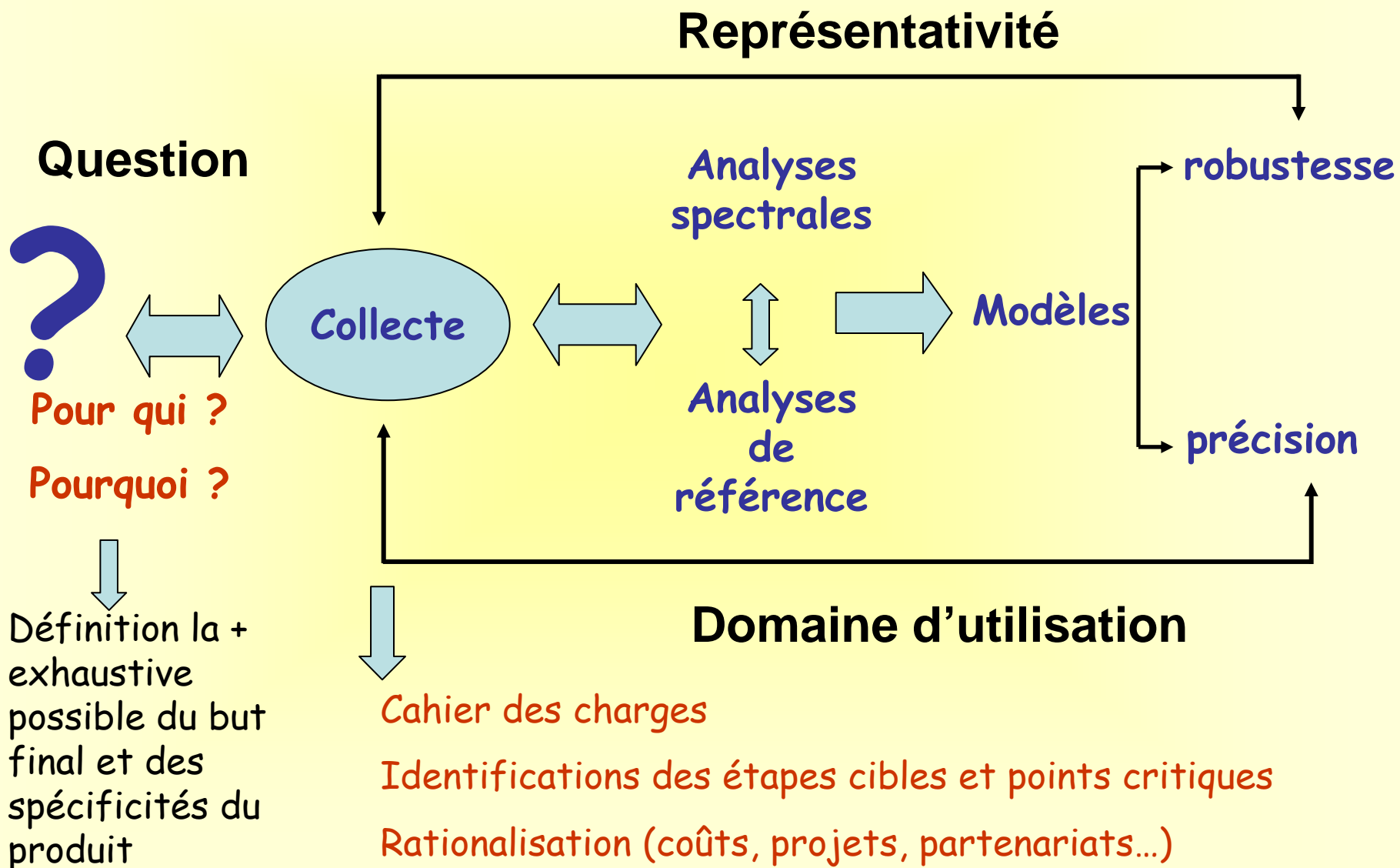
Contraintes et limites :

- Nécessité d'une méthode de référence
- Calibration spécifique par produit et constituant
- Nécessite d'établir des bases spectrales robustes
- Inadaptée au dosage de traces et de résidus
- Pas de réponse aux composés minéraux...en principe
- Assurer la pérennité des bases et leur transfert entre instruments : Standardisation & suivi des bases (spectres + référence)

Avantages de la technique NIR

- rapidité (de quelques ms à 1mn)
- précision
- facilité de mise en œuvre
- non destructive
- non polluante
- multicritères Quantitatif et Qualitatif
- possibilité de traiter un grand nombre d'échantillons
- échantillons sous différentes formes
- analyses en labo, on line, sur le terrain
- possibilité de mise en réseaux des instruments

Développement et utilisation



"Les secrets sont si malins, qu'ils se cachent dans la lumière". (Jean Giono)

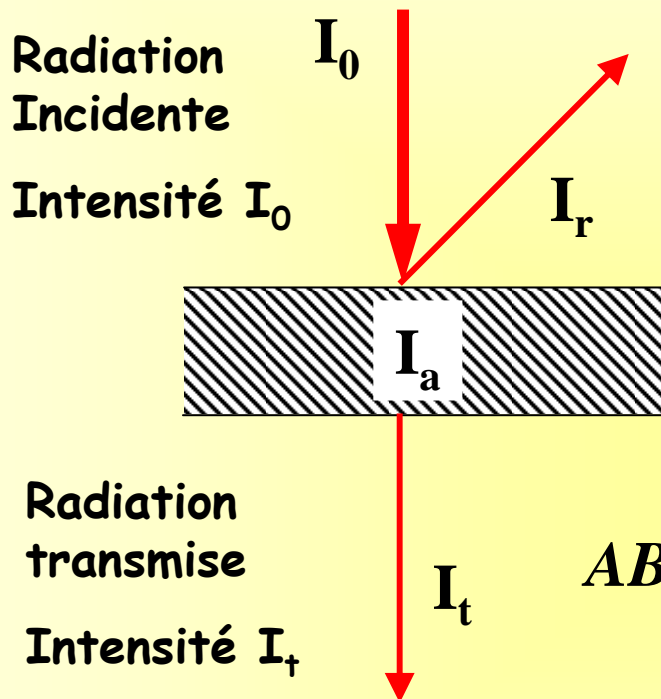


MERCI

"Rien ne vaut une chandelle pour y voir plus clair"
(un arrière)

Merci

Beer – Lambert 's Law : $A_\lambda = \epsilon Cl$



REFLECTION

$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

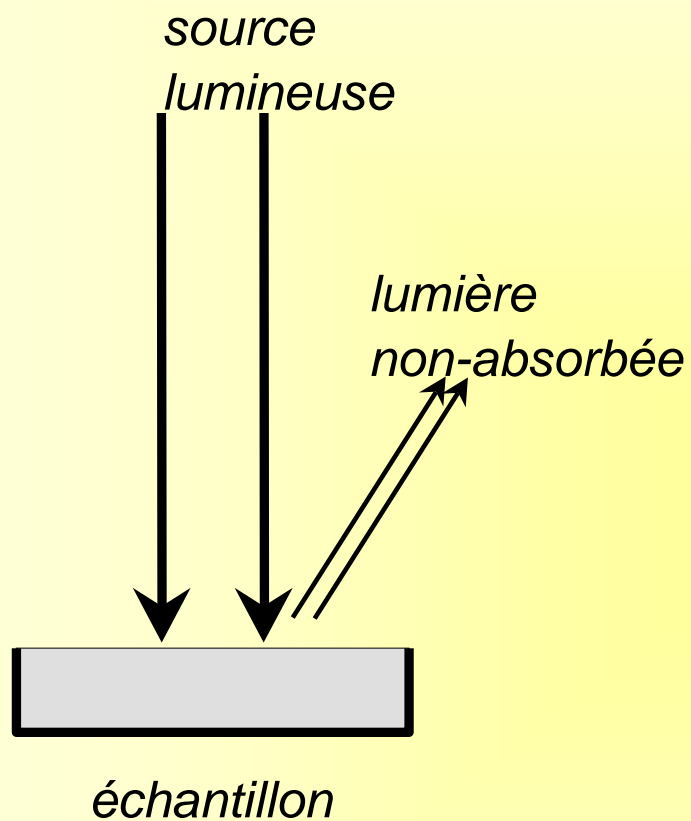
TRANSMISSION

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

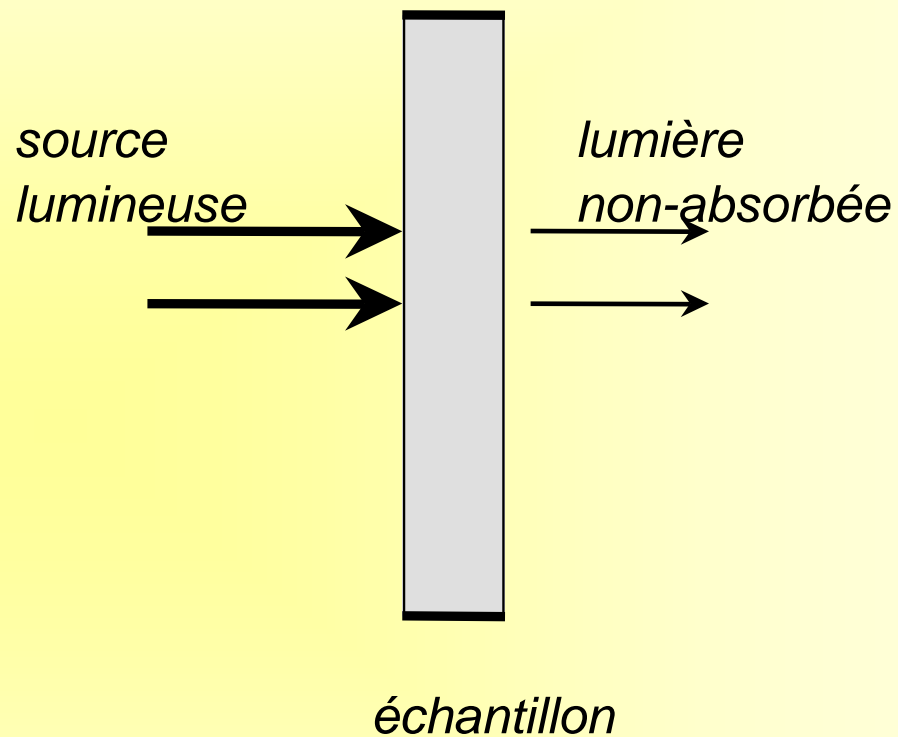
ABSORBANCE ou DENSITE OPTIQUE

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{R}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$$

La mesure de I_t or I_r permet de mesurer l'absorbance qui est proportionnelle au nombre de molécules de l'analyte, et donc proportionnelle à la concentration du constituant.



Mesure en réflexion



Mesure en transmission

Qu'est ce qu'un spectre ?

Spectre d'un produit : « Réponse » de l'échantillon à l'IR = absorption par l'échantillon de la lumière à laquelle il a été soumis

Données mesurées = % de lumière

Réfléchie => Réflectance R

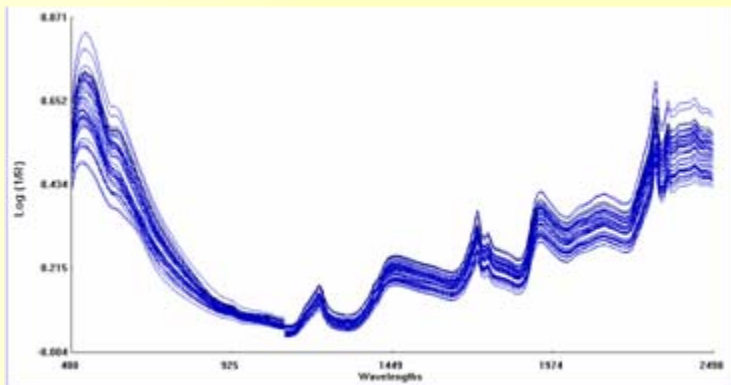
Transmise => Transmittance T

Linéarisation de l'information : Transformation en absorbance

$$Abs = \log_{10} \left[\frac{1}{R} \right] = -\log_{10} [R]$$

Nature des données spectrales

- Les réflectances à chaque λ sont des variables
- On a donc un tableau avec
 - N individus (échantillons)
 - P variables (longueurs d'onde)
- La quantité d'information est rapidement énorme
 - 100 échantillons sur FOSS 6500
 - ... donnent **105 000** points



Base spectrale (n)



n



p



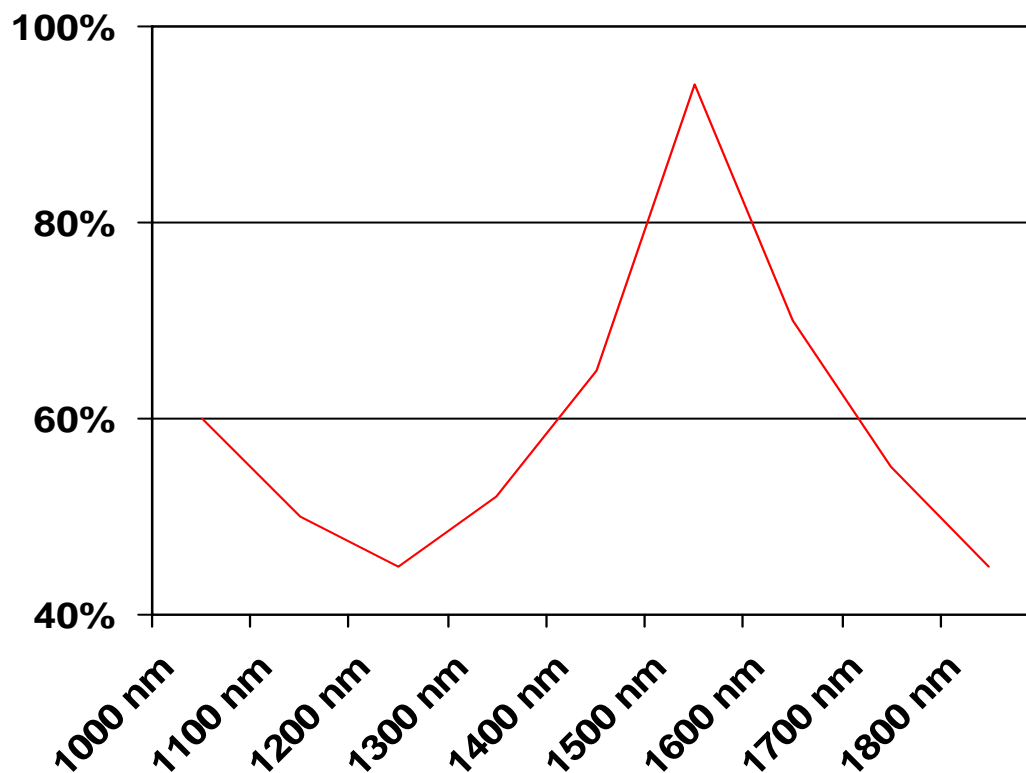
q

Données de
référence
qualifiant les
échantillons

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 X_1 + \dots + b_i X_i + b_p X_p$$

Ex: Un spectre avec 9 λ

λ	1000 nm	1100 nm	1200 nm	1300 nm	1400 nm	1500 nm	1600 nm	1700 nm	1800 nm
Ech.1	60%	50%	45%	52%	65%	94%	70%	55%	45%



Une série de 8 spectres (8 échantillons) mesurés pour 9 longueurs d'onde

λ	1000 nm	1100 nm	1200 nm	1300 nm	1400 nm	1500 nm	1600 nm	1700 nm	1800 nm
Ech.1	60%	50%	45%	52%	65%	94%	70%	50%	45%
Ech.2	61%	55%	44%	55%	65%	94%	72%	55%	48%
Ech.3	62%	51%	48%	51%	65%	94%	79%	51%	44%
Ech.4	55%	52%	44%	52%	65%	94%	71%	52%	42%
Ech.5	60%	48%	42%	48%	65%	94%	74%	48%	45%
Ech.6	58%	50%	45%	50%	65%	94%	69%	50%	44%
Ech.7	61%	52%	44%	52%	65%	94%	72%	52%	46%
Ech.8	59%	49%	46%	52%	65%	94%	70%	49%	45%

L1100	L1102	L1104	L1106	L1108	L1110	L1112	L1114	L1116	L1118	L1120	L1122	L1124
0.1606	0.1604	0.1603	0.1602	0.1601	0.1601	0.1600	0.1599	0.1599	0.1598	0.1598	0.1598	0.1599
0.1129	0.1128	0.1126	0.1125	0.1125	0.1124	0.1123	0.1123	0.1123	0.1123	0.1123	0.1124	0.1125
0.1130	0.1129	0.1128	0.1127	0.1126	0.1126	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1127
0.1955	0.1953	0.1952	0.1950	0.1949	0.1948	0.1947	0.1946	0.1945	0.1944	0.1943	0.1942	0.1942
0.1187	0.1186	0.1185	0.1185	0.1185	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184	0.1185	0.1185	0.1187
0.1180	0.1178	0.1176	0.1175	0.1174	0.1172	0.1171	0.1171	0.1170	0.1169	0.1168	0.1168	0.1169
0.1420	0.1418	0.1416	0.1414	0.1413	0.1412	0.1411	0.1410	0.1409	0.1408	0.1408	0.1408	0.1409
0.1128	0.1126	0.1124	0.1122	0.1121	0.1120	0.1119	0.1118	0.1117	0.1116	0.1116	0.1117	0.1118
0.1285	0.1283	0.1282	0.1281	0.1279	0.1278	0.1277	0.1277	0.1276	0.1275	0.1274	0.1274	0.1274
0.0980	0.0978	0.0977	0.0976	0.0975	0.0975	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0976
0.1051	0.1049	0.1047	0.1045	0.1044	0.1043	0.1043	0.1042	0.1042	0.1041	0.1041	0.1042	0.1043
0.0959	0.0957	0.0956	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0956	0.0957	0.0959
0.1288	0.1288	0.1287	0.1286	0.1286	0.1285	0.1285	0.1285	0.1284	0.1284	0.1284	0.1284	0.1284
0.1174	0.1173	0.1173	0.1172	0.1172	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1172
0.1175	0.1174	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1174	0.1175
0.1606	0.1604	0.1603	0.1602	0.1601	0.1601	0.1600	0.1599	0.1599	0.1598	0.1598	0.1598	0.1599
0.1129	0.1128	0.1126	0.1125	0.1125	0.1124	0.1123	0.1123	0.1123	0.1123	0.1123	0.1124	0.1125
0.1130	0.1129	0.1128	0.1127	0.1126	0.1126	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1125	0.1127
0.1955	0.1953	0.1952	0.1950	0.1949	0.1948	0.1947	0.1946	0.1945	0.1944	0.1943	0.1942	0.1942
0.1187	0.1186	0.1185	0.1185	0.1185	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184	0.1185	0.1185	0.1187
0.1180	0.1178	0.1176	0.1175	0.1174	0.1172	0.1171	0.1171	0.1170	0.1169	0.1168	0.1168	0.1169
0.1420	0.1418	0.1416	0.1414	0.1413	0.1412	0.1411	0.1410	0.1409	0.1408	0.1408	0.1408	0.1409
0.1128	0.1126	0.1124	0.1122	0.1121	0.1120	0.1119	0.1118	0.1117	0.1116	0.1116	0.1117	0.1118
0.1285	0.1283	0.1282	0.1281	0.1279	0.1278	0.1277	0.1277	0.1276	0.1275	0.1274	0.1274	0.1274
0.0980	0.0978	0.0977	0.0976	0.0975	0.0975	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0974	0.0976
0.1051	0.1049	0.1047	0.1045	0.1044	0.1043	0.1043	0.1042	0.1042	0.1041	0.1041	0.1042	0.1043
0.0959	0.0957	0.0956	0.0956	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0955	0.0956	0.0957	0.0959
0.1288	0.1288	0.1287	0.1286	0.1286	0.1285	0.1285	0.1285	0.1284	0.1284	0.1284	0.1284	0.1284
0.1174	0.1173	0.1173	0.1172	0.1172	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1171	0.1172
0.1175	0.1174	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1173	0.1174	0.1175